

01127953

WPI Acc No: 1974-01550V/197401

Polyolefin/glass fibre compsn - for moulding battery shells

Patent Assignee: ELTRA CORP (ELTA)

Number of Countries: 003 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
BE 802194	A				197401	B
NL 7309702	A	19740116			197405	
FR 2193262	A	19740322			197415	

Priority Applications (No Type Date): US 72271777 A 19720714

Abstract (Basic): BE 802194 A

A battery shell is moulded from a compsn. contg. a mixt. of high density polyolefin and short glass fibre dispersed in the resin, the fibres comprising <15% of the mixt. and having an av. length which is equal to shorter than the av. thickness of the walls or base of the battery to prevent the infiltration of concd. acid contained in the battery. The fibres are oriented with their axis parallel to the surfaces of the main walls or base. The battery is used in vehicles and is mechanically strong and shock resistant.

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.193.262

(21) N° d'enregistrement national
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

73.25875

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

- (22) Date de dépôt 13 juillet 1973, à 15 h 51 mn.
(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 7 du 15-2-1974.
- (51) Classification internationale (Int. Cl.) H 01 m 1/02.
- (71) Déposant : Sociétés dites : ELTRA CORPORATION et OWENS-CORNING FIBERGLAS
CORPORATION, résidant aux États-Unis d'Amérique.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.
- (54) Enveloppe moulée de batterie d'accumulateurs.
- (72) Invention de :
- (33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le
14 juillet 1972, n. 271.777 aux noms de John P. Badger et Julian T. Englehardt.*

2193262

1

La présente invention concerne une enveloppe de batterie d'accumulateurs destinée à une automobile, contenant un acide concentré sous forme liquide. Pendant des années, l'industrie des batteries d'automobiles a produit des enveloppes de batteries en caoutchouc dur qui, étant donné les caractéristiques de résistance de la matière, ont eu obligatoirement des parois relativement épaisses. Les enveloppes en caoutchouc dur sont donc lourdes et d'une capacité interne limitée pour une dimension externe donnée. Ce n'est que récemment, comme décrit par exemple dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 388 007, que les batteries d'accumulateurs pour automobiles ont été réalisées en résine thermoplastique de synthèse, par exemple en polypropylène.

Bien que cette modification récente ait permis l'utilisation de parois relativement fines et légères, certains problèmes se sont posés quant au prix de la matière et à la valeur peu élevée de la résistance au choc. Un récipient de batterie doit avoir une résistance suffisante au choc pour qu'il supporte les manipulations souvent brutales subies au cours de l'expédition et lors de la mise en place sur route. De plus, il est évidemment impératif que les enveloppes de batteries ne puissent pas former des fissures minces, car l'acide de la batterie, s'il peut s'échapper, peut détériorer de façon importante les parties environnantes de l'automobile, et détériore le fonctionnement de la batterie.

L'avantage d'une résistance aux fissures minces dans une enveloppe de batterie est particulièrement net dans le cas des batteries activées par introduction d'eau du type décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 591 422, dans lesquelles un acide très concentré est placé dans une partie de la batterie lors de la fabrication et reste concentré jusqu'à ce qu'il soit dilué par de l'eau par l'acheteur ou l'installateur de la batterie. Le caractère hygroscopique de cet acide concentré rend nécessaire l'étanchéité totale de l'enveloppe de la batterie de manière que la vapeur d'eau ne soit pas absorbée et ne dilue pas la charge d'acide avant l'utilisation de la batterie.

2193262

2

Les spécialistes de l'industrie des matières plastiques savent que la résistance de divers objets moulés en matières plastiques peut être améliorée par inclusion de fibres d'armature dans la matrice de matière plastique, par exemple de fibres de verre, à une concentration appropriée. On pense que l'utilisation des matières plastiques renforcées par des fibres de verre pour les récipients de batteries a été contrariée par plusieurs facteurs. Bien que le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 148 510 suggère l'utilisation de divers types de fibres dans une composition d'enveloppe de batterie à parois épaisses contenant de l'asphalte et de la poussière de charbon, l'utilisation des fibres de verre dans les matières thermoplastiques renforcées utilisées pour les enveloppes de batteries à parois minces a posé un certain nombre de problèmes, comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 206 335.

Le brevet précité N° 3 206 335 indique que l'acide ou l'électrolyte de la batterie a tendance à suivre les fibres de verre le long desquelles il s'échappe à travers la paroi mince de l'enveloppe si bien que, après un certain temps, la totalité de la face externe de l'enveloppe peut être mouillée par l'acide qui a fui. Le brevet propose pour la résolution de ce problème la disposition d'un revêtement interne dans une enveloppe externe en matière plastique renforcée par des fibres de verre, le revêtement interne ne comprenant pas de fibres, si bien que l'acide ne peut pas progresser à l'interface fibres-résine vers l'extérieur de la batterie. Ce dispositif à double parois accroît évidemment fortement le prix de la réalisation des batteries.

L'invention repose sur la découverte que la préparation d'une composition particulière de moulage contenant une quantité prédéterminée de fibres de verre d'armature de longueur prédéterminée permet la réalisation d'une enveloppe de batterie à parois minces, légères et à une seule paroi, réalisée en une seule pièce de façon satisfaisante. L'enveloppe réalisée avec une telle composition a une résistance satisfaisante au choc et supporte des températures d'une large plage, que peut rencontrer une batterie d'accumulateurs d'automobile.

L'invention concerne donc une enveloppe de batterie d'accumulateurs d'automobile ne présentant pas les inconvénients des enveloppes de la technique antérieure, et permettant le logement amélioré et peu coûteux de l'acide liquide des batteries d'accumulateurs.

L'invention concerne aussi une telle enveloppe formée d'une matière thermoplastique de densité élevée, par exemple une polyoléfine, contenant des quantités choisies de fibres de verre de renforcement ayant une longueur moyenne réglée, dispersée dans les parois de l'enveloppe de manière que la fuite du liquide à l'interface fibres-résines soit éliminée. Les fibres sont disposées dans la paroi de manière que le problème des fuites de liquide soit éliminé.

Comme décrit précédemment, la réalisation d'enveloppes de batteries à parois minces, notamment pour automobiles, présente de nombreux avantages. D'abord, le poids de la batterie est réduit. Ensuite, pour une dimension externe donnée, les parois relativement minces accroissent l'espace interne et accroissent donc la capacité de la batterie. Enfin, l'utilisation de certaines matières thermoplastiques disponibles dans le commerce à la place du caoutchouc dur classique, permet au fabricant d'obtenir des rendements de moulage ou de traitement très élevés et de choisir des couleurs plus attirantes pour le client que la couleur noire classique des batteries en caoutchouc dur.

La matière choisie doit conserver sa résistance au choc ainsi que sa résistance au fluage et à la déformation sur une large plage de températures, par exemple jusqu'à 95°C qui peuvent être atteints sous le capot d'une automobile, et jusqu'à -30°C par exemple, cette température étant parfois rencontrée lors de la mise en route par temps froid. De plus, notamment dans le cas des batteries du type décrit dans le brevet précité N° 3 591 422, l'enveloppe de batterie doit résister à l'attaque par l'acide de la batterie sous forme très concentrée et doit être suffisamment rigide pour supporter les déformations possibles qui peuvent détériorer les cellules de mousse contenant l'acide concentré.

Selon l'invention, une enveloppe de batterie à parois minces est réalisée en une polyoléfine à haute densité comprenant au maximum 15 % en poids et de préférence 10 % en poids de fibres de verre découpées et soigneusement dispersées dont
5 la longueur moyenne est sensiblement égale ou inférieure à l'épaisseur moyenne de la paroi de la batterie.

Par exemple, on réalise selon l'invention des enveloppes de batteries en polyéthylène à haute densité moulé par injection contenant 10 % en poids de fibres de verre de longueur
10 réglée inférieure à l'épaisseur moyenne des parois. Une enveloppe de batterie destinée à une batterie activée à l'eau du type décrit dans le brevet précité N° 3 591 422 a une épaisseur de parois inférieure à 1,75 mm. Dans cet exemple, la résine utilisée est du polyéthylène à haute densité de marque "ALATHON" de
15 E. I. duPont de Nemours Co., Wilmington, Delaware, Etats-Unis d'Amérique, et les fibres de verre ont une longueur moyenne indiquée après découpe inférieure à 0,8 mm et un diamètre moyen de 0,125 mm. Bien que le verre et la résine puissent être mélangés directement dans un tonneau, à partir des matières séparées, on mélange dans l'exemple décrit du polyéthylène à haute
20 densité de "duPont" "Alathon" G0530 contenant 30 % en poids de fibres découpées, avec du polyéthylène à haute densité non renforcé "duPont" "Alathon" 7040 de manière que le mélange résultant contienne 10 % en poids de fibres de verre. On mélange
25 l'ensemble de manière à disperser les perles contenant les fibres découpées, et la composition de moulage formée est utilisée dans un moule par injection pour la formation de l'enveloppe de batterie. Pour une pression exercée de l'ordre de 490 bars et une température de fusion comprise entre 250 et 260°C,
30 l'élément est injecté et maintenu dans le moule pendant 1 minute environ.

On découpe dans des enveloppes moulées de batteries des échantillons de paroi pour vérifier la corrélation entre l'épaisseur et la longueur moyenne des fibres dans le produit, et on les
35 place dans un four à moufle de manière que la résine soit brûlée et qu'il reste des groupes de fibres découpées sur un écran de

support. L'examen au microscope et la mesure des groupes de fibres, par échantillonnage, indiquent que les fibres ont une longueur moyenne en masse d'environ 0,5 mm, une longueur médiane de 0,47 mm et une longueur moyenne en nombre de 0,63 mm, toutes ces dimensions étant bien inférieures à l'épaisseur la plus petite de la paroi de la batterie. Les fibres les plus longues dans cet échantillonnage ^{ont} une longueur de 1,15 mm, bien inférieure à la plus petite épaisseur de parois.

L'élément moulé formé, réalisé comme décrit, présente une très faible déformation, ce défaut étant habituellement présenté par les éléments moulés profonds à parois minces. Sa résistance aux vibrations et aux chocs, comme représenté dans le tableau, lui permet de résister à une utilisation brutale, en cours de transport, d'installation et de service. La résistance à la déformation thermique est satisfaisante sur la large plage de températures rencontrée et le prix de l'enveloppe est compétitif avec celui des enveloppes classiques en polypropylène et en caoutchouc dur.

Le tableau qui suit permet la comparaison des diverses propriétés avec celles d'enveloppes connues.

TABLEAU

	Polyéthylène renforcé par 10 % de fi- bres de verre	Copolymère de poly- propylène	Cacut- chouc dur
25			
Résistance à la traction, kg/cm ² ; A la rupture	420	295	70
Allongement à la limite élastique	8 %	16 %	7 %
30			
Résistance à la flexion, kg/cm ²	700	420	210
Module de flexion, kg/cm ²	26 800	13 400	8500
Résistance au choc IZOD			
kg.m à 25°C	0,138	0,208	0,111
kg.m à -29°C	0,146	0,055	0,042
35			
Résistance au choc par chute de billes (réalisée sur les récipients moulés)			
kg.m à 25°C	1,73	1,73	0,173
kg.m à -18°C	1,50	0,46	0,138
40			
kg.m à -48°C	0,58+*	**	**

TABLEAU (Suite)

	Polyéthylène renforcé par 10 % de fi- bres de verre	Copolymère de poly- propylène	Caout- chouc dur
5 Température de déforma- tion thermique °C à 18,6 kg/cm ²	104	88	121
10 Poids du récipient (enveloppe et couvercle) kg (dimension 24)	1,09	1,0	3,2
* Pas de rupture jusqu'à 0,58 kg.m. Les possibilités de l'appareillage limitent l'obtention des résultats pour des valeurs plus élevées.			
15 ** Les résultats sont trop faibles et trop variables pour être concluants.			

L'enveloppe de batterie de l'invention décrite précédemment résiste aussi très bien à l'acide sulfurique concentré, cette caractéristique étant très importante lors de l'utilisation des batteries activées à l'eau comme décrit dans le brevet précité N° 3 591 422, les concentrations pouvant atteindre 93 % dans un bloc de mousse phénolique, avant addition de l'eau. On pense que la formation d'une barrière à l'humidité et à l'infiltration de l'acide est essentiellement due à la sélection et au traitement des fibres découpées de verre. Comme la courte longueur moyenne des fibres en nombre ou en masse dépend de l'épaisseur de la paroi, les fibres ne peuvent pas faire un trajet direct à travers la paroi à l'interface fibres-résine. Comme les fibres sont soigneusement dispersées dans les granulés de la composition avant le moulage par injection, la présence d'agglomérats indésirables de fibres non mouillées est pratiquement éliminée, si bien que les caractéristiques de résistance sont améliorées et les points qui peuvent provoquer une absorption ou une infiltration sont éliminés, l'acide et l'humidité ambiants ne pouvant pas s'infiltrer ; la probabilité pour que des fibres soient alignées bout à bout d'une face à l'autre de la paroi est aussi éliminée. De plus, on pense que les fibres courtes ont tendance à s'écouler avec la résine au cours du moulage par injection, si bien que les fibres sont sensiblement alignées dans la

direction d'écoulement et sont donc sensiblement parallèles au plan de la paroi ou du fond et éliminent ainsi le problème posé par l'infiltration dans la paroi.

Il est bien entendu que l'invention n'a été décrite et
5 représentée qu'à titre d'exemple préférentiel et qu'on pourra apporter toute équivalence technique dans ses éléments constitutifs sans pour autant sortir du cadre de l'invention, qui est défini dans les revendications annexées.

REVENDEICATIONS

1. Enveloppe moulée de batterie d'accumulateurs contenant un acide, caractérisée en ce qu'elle comprend un élément moulé unique ayant quatre côtés et un fond, formé d'un mélange de polyoléfine haute densité et de fibres courtes de verre dispersées dans la résine, les fibres formant moins de 15 % en poids du mélange et ayant une longueur moyenne sensiblement égale ou inférieure à l'épaisseur moyenne des côtés ou du fond de l'enveloppe de manière que l'acide ne puisse pas s'infiltrer à travers l'enveloppe le long de l'interface fibres-résine.

2. Enveloppe moulée de batterie d'accumulateurs d'automobile, contenant un acide concentré sous forme liquide, caractérisée en ce qu'elle comprend une boîte solidaire unique ayant quatre côtés et un fond ainsi qu'un couvercle collé, la boîte et le couvercle étant formés par un mélange de polyoléfine haute densité et de fibres courtes de verre dispersées dans la résine, les fibres formant moins de 15 % en poids du mélange et ayant une longueur moyenne sensiblement égale ou inférieure à l'épaisseur moyenne des parois de l'enveloppe, si bien que l'acide ne peut pas s'infiltrer à travers les parois le long de l'interface fibres-résine.

3. Enveloppe moulée de batterie d'accumulateurs contenant un acide liquide, caractérisée en ce qu'elle comprend un élément unitaire moulé ayant quatre côtés et un fond, formé par un mélange de polyoléfine haute densité comprenant des fibres courtes de verre dispersées dans la résine, les fibres formant moins de 15 % en poids du mélange ^{et} ayant une longueur moyenne sensiblement égale ou inférieure à l'épaisseur moyenne des côtés ou du fond de l'enveloppe, les axes des fibres étant sensiblement parallèles aux faces adjacentes principales des côtés ou du fond, si bien que l'infiltration de l'acide le long de l'interface fibres-résine à travers les parois de l'enveloppe est éliminée.

4. Enveloppe selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les fibres de verre forment sensiblement 10 % en poids du mélange.

BAD ORIGINAL

5. Enveloppe selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'épaisseur moyenne des côtés ou du fond est inférieure à 1,75 mm.

6. Enveloppe selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la polyoléfine est le polyéthylène.

7. Enveloppe selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la longueur moyenne des fibres découpées est inférieure à la moitié de l'épaisseur moyenne des côtés et du fond de l'enveloppe.